

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/52817

16 NOV 2004

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 25 NOV 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 51 251.9

Anmeldetag:

03. November 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Coatings AG, 48165 Münster/DE

Bezeichnung:

Strukturviskose, wässrige Dispersionen, Verfahren zu
ihrer Herstellung und ihre Verwendung

IPC:

C 09 D, C 08 J, C 09 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Klostermeyer

BEST AVAILABLE COPY

Strukturviskose, wässrige Dispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, strukturviskose, wässrige Dispersionen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zu Herstellung von strukturviskosen, wässrigen Dispersionen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen und der mit Hilfe des neuen Verfahrens hergestellten strukturviskosen, wässrigen Dispersionen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teilen hiervon, Bauwerken und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs.

Strukturviskose, wässrige Dispersionen, die feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel in einer kontinuierlichen wässrigen Phase enthalten, sind beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 100 27 292 A 1 oder DE 101 35 997 A 1 bekannt (vgl. hierzu insbesondere DE 100 27 292 A 1, Seite 2, Abs. [0013] bis Seite 3, Abs. [0019], oder DE 101 35 997, Seite 4, Absätze [0034] bis [0041]). Die strukturviskosen, wässrigen Dispersionen werden auch als Pulverslurries bezeichnet. Sie können hervorragend als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere als Beschichtungsstoffe, speziell als Pulverslurry-Klarlacke, verwendet werden. Sie können wie Flüssiglacke durch Spritzapplikation appliziert werden. Das Trocknungs- und Härungsverhalten der resultierenden Schichten gleicht dagegen Pulverlackschichten, d. h., dass die Verfilmung und die Härtung in zwei diskreten Stufen erfolgen. Nicht zuletzt werden wie bei

den Pulverlacken bei der Applikation, der Verfilmung und der Härtung keine flüchtigen organischen Lösemittel freigesetzt. Kurz gesagt, vereinen die Pulverslurries wesentliche Vorteile von Flüssiglacken und Pulverlacken, was sie besonders vorteilhaft macht.

5

Pulverslurries, die Nanopartikel enthalten, sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 100 27 267 A 1, DE 100 27 290 A 1, DE 100 27 292 A 1, DE 101 15 605 A 1 oder DE 101 26 649 A 1 bekannt. Die bekannten Pulverslurries liefern deckende und transparente Beschichtungen, die ein

10 sehr gutes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil aufweisen und breit eingesetzt werden können. Um den stetig wachsenden Anforderungen des Marktes, insbesondere der Automobilindustrie, zu genügen, müssen aber die Oberflächenhärte, die Kratzfestigkeit und die Polierbarkeit der deckenden und transparenten Beschichtungen weiter verbessert werden.

15 Vor allem aber müssen diese Eigenschaften bei klaren und transparenten Beschichtungen, insbesondere bei Klarlackierungen, weiter verbessert werden, ohne dass der Verlauf, der Glanz, die Klarheit, die Transparenz und Chemikalienbeständigkeit verschlechtert werden.

20 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue, strukturviskose, wässrige Dispersionen, insbesondere Pulverslurries, zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die sich in einfacher Weise gut reproduzierbar herstellen lassen und transport- und lagerstabil sind.

25

Die neuen, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen, insbesondere die Pulverslurries, sollen breit einsetzbar sein. Vor allem sollen sie sich als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zu Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen eignen. Insbesondere

30 sollen sie als Beschichtungsstoffe zur Herstellung von deckenden und

transparenten Beschichtungen, speziell klaren, transparenten Beschichtungen, dienen.

5 Die neuen Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen, sollen nicht nur kratzfest, hart und polierbar, sondern auch chemikalien- und säurebeständig sein. Außerdem sollen die neuen Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen im Bedarfsfall völlig transparent und klar sein und keine Trübungen oder Stippen aufweisen. Ihre Oberfläche soll außerdem glatt und frei von Oberflächenstörungen sein.

10 Demgemäß wurden die neuen, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen gefunden, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (P), die in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (W) dispergiert sind, wobei die dimensions-
15 stabilen Partikel (P) oberflächenmodifizierte Nanopartikel (N) enthalten, deren Oberfläche nahezu vollständig oder vollständig mit

(G1) modifizierenden Gruppen, die

- 20 - über verküpfende funktionelle Gruppen (a) kovalent an die Oberfläche gebunden sind und
- abstandshaltende, inerte Gruppen (b) und
- über die Gruppen (b) mit den Gruppen (a) verbundene, reaktive funktionelle Gruppen (c), die gegenüber den reaktiven funktionellen
25 Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche inert sind, enthalten, und

(G2) modifizierenden Gruppen, die

- über verküpfende funktionelle Gruppen (a), die mindestens ein Siliziumatom enthalten, an die Oberfläche gebunden sind,
 - inerte Gruppen (e) enthalten und
 - ein kleineres hydrodynamisches Volumen V_H als die modifizierende Gruppen (G1) aufweisen:
- 5

bedeckt ist.

10 Im Folgenden werden die neuen, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen als »erfindungsgemäße Dispersionen« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zu Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen gefunden, bei dem man mindestens eine Dispersion (D) von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln (N), deren Oberfläche na-
15 hezu vollständig oder vollständig mit modifizierenden Gruppen (G1) und modifizierenden Gruppen (G2) bedeckt ist, in einem aprotischen, flüssigen, organischen Medium (O) mit den übrigen Bestandteilen der dimensionsstabilen Partikel (P) vermischt und die resultierende Mischung (P) in
20 einer wässrigen Phase (W) dispergiert, so dass die dimensionsstabilen Partikel (P) resultieren.

Im Folgenden wird das neue Verfahren zu Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen als »erfindungsgemäßes Herstellverfahren« bezeichnet.

25

Weitere Erfindungsgegenstände ergeben sich aus der Beschreibung.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden

Erfindung zugrundelag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersionen und des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens gelöst werden konnte.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen, insbesondere die erfindungsgemä-
5 ßen Pulverslurries, ließen sich insbesondere mit Hilfe des erfindungsge-
mäßigen Herstellverfahrens in einfacher Weise sehr gut reproduzierbar her-
stellen und waren transport- und lagerstabil.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen, insbesondere die erfindungsgemä-
10 ßen Pulverslurries, waren besonders breit einsetzbar. Vor allem eigneten
sie sich hervorragend als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungs-
massen zu Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtun-
gen. Insbesondere waren sie hervorragend als Beschichtungsstoffe zur
Herstellung von deckenden und transparenten Beschichtungen, speziell
15 klaren, transparenten Beschichtungen, geeignet.

Die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersionen, insbesondere der er-
findungsgemäßen Pulverslurries, hergestellten erfindungsgemäßen dek-
kenden und transparenten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtun-
20 gen, waren nicht nur hoch kratzfest, sehr hart und hervorragend polierbar,
sondern auch ausgesprochen chemikalien- und säurebeständig. Außer-
dem waren die erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebschichten und
Dichtungen im Bedarfsfall völlig transparent und klar und wiesen keine
Trübungen oder Stippen auf. Ihre Oberfläche war außerdem sehr glatt und
25 völlig frei von Oberflächenstörungen.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten feste und/oder hochvis-
kose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile
Partikel (P). Vorzugsweise handelt es sich dabei um die dimensionsstabi-

len Partikel (P), wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 2, Absätze [0013] bis [0015], definiert sind.

- Vorzugsweise sind sie in den erfindungsgemäßen Dispersionen in einer
- 5 Menge von 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, und insbesondere 10 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf die erfindungsgemäße Dispersion, enthalten. Vorzugsweise weisen sie die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 3, Absätze [0017] und [0018], beschriebenen Teilchengrößen sowie
- 10 die auf Seite 3, Absatz [0019], angegebenen Lösemittelgehalte auf.

Die dimensionsstabilen Partikel (P) enthalten die erfindungswesentlichen oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N).

- 15 Für die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) ist es wesentlich, dass ihre Oberfläche nahezu vollständig oder vollständig mit modifizierenden Gruppen bedeckt ist. »Nahezu vollständig oder vollständig bedeckt« bedeutet, dass die Oberfläche der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) so weit bedeckt ist, wie es die sterischen Bedürfnisse der einzelnen modifizierenden Gruppen zulassen, und dass die reaktiven funktionellen Gruppen, die sich gegebenenfalls noch auf der Oberfläche der erfindungsgemäßen Nanopartikel befinden, sterisch abgeschirmt und so Reaktionen mit beispielsweise Polyisocyanaten entzogen werden.
- 20
- 25 Die Oberfläche der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) sind mit mindestens zwei verschiedenen Klassen von modifizierenden Gruppen (G1) und (G2) bedeckt. Zusätzlich können sie noch mit modifizierenden Gruppen (G3) bedeckt sein.

Bei der ersten Klasse handelt es sich um modifizierende Gruppen (G1), die über mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere drei, verküpfende funktionelle Gruppe(n) (G1a) kovalent an die Oberfläche gebunden sind. Vorzugsweise sind die Gruppen (G1a) unter den Bedingungen der Anwendung der erfindungsgemäßen Nanopartikeln inert. Bevorzugt enthalten die verküpfenden funktionellen Gruppen (G1a) mindestens ein, insbesondere ein, Siliziumatom. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den verküpfenden funktionellen Gruppen (G1a) um Silan-

5
10

gruppen.
Die Gruppen (G1) enthalten mindestens eine, insbesondere eine, abstandshaltende, inerte Gruppe (G1b).

»Inert« bedeutet bezüglich der Gruppe (G1b) hier und im Folgenden, dass sie unter den Bedingungen der Herstellung und der Anwendung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) keine Reaktionen eingeht (vgl. auch, Roempp Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2002, »Inert«).

20 Vorzugsweise handelt es sich bei der abstandshaltenden, interten Gruppe (G1b) um mindestens einen zweibindigen, insbesondere zweibindigen, organischen Rest R, der bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatisch-aromatischen und aliphatisch-cycloaliphatisch-aromatischen Resten, ausgewählt wird. Dabei können die Reste R mehr als eine der genannten Struktureinheiten enthalten.

Die Reste R können des Weiteren mindestens mindestens eine mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, funktionelle Gruppe

25
30

und/oder mindestens einen Substituenten enthalten. Wesentlich ist, dass die zweibindigen funktionellen Gruppen und die Substituenten im vorstehend genannten Sinne inert sind. Geeignete zweibindige funktionelle Gruppen werden bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Hydrazid-, Urethan-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, ausgewählt. Besonders bevorzugt sind Ethergruppen. Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Fluoratome und Chloratome, Nitrilgruppen, Nitrogruppen oder Alkoxygruppen. Vorzugsweise sind die Reste R unsubstituiert.

Die modifizierende Gruppe (G1) enthält darüber hinaus mindestens eine, insbesondere eine, über die Gruppe (G1b) mit der Gruppe (G1a) verbundene, reaktive funktionelle Gruppe (G1c), die unter den Bedingungen der Herstellung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) gegenüber den reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche inert (vgl. auch , Roempp Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2002, »Inert«) ist. Indes ist die reaktive funktionelle Gruppe (G1c) unter den Bedingungen der Anwendung der erfindungsgemäßen Nanopartikel nicht inert, sondern reaktiv. Insbesondere kann sie thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung aktiviert werden, sodass sie thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung initiierte Reaktionen, wie Kondensationsreaktionen oder Additionsreaktionen, die nach radikalischen, kationischen oder anionischen Mechanismen ablaufen können, eingehen kann.

Hier und im Folgenden wird unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Alphastrahlung, Betastrahlung, Neutronenstrahlung, Protonenstrahlung und Elektronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

Beispiele geeigneter thermisch aktivierbarer, reaktiver funktioneller Gruppe (G1c) sind Epoxidgruppen und blockierte Isocyanatgruppen, insbesondere blockierte Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel I:



worin die Variable X für ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom, insbesondere ein Sauerstoffatom, steht und die Variable R¹ für den Rest eines Blockierungsmittels wie es üblicherweise für die Blockierung von Isocyanatgruppen verwendet wird. Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind

- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nithrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- ii) Lactame, wie ε-Caprolactam, δ-Valerolactam, γ-Butyrolactam oder β-Propio-lactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Dethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder methylester oder Acetylaceton;
- iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laury-

- 5
alkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethyl-
ether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether,
Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether,
Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure,
Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff,
Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylen-
bromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol
oder Acetocyanhydrin;
- 10 v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-
Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol,
Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- 15 vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methy-
crylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- 20 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenylinnaphthylamin, Xylidin, N-
Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutyla-
min oder Butylphenylamin;
- ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- 25 x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethy-
lenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-
Oxazolidon;

- xii) Imine wie Ethylenimin;
- xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methyl-
ethylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophe-
nonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisul-
fit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder
Allylmethacrylohydroxamat; oder
- xvi) Substituierte Pyrazole, insbesondere Dimethylpyrazole, Imidazole
oder Triazole; sowie
- xvii) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol
und Succinimid.

Beispiele geeigneter, mit aktinischer Strahlung aktivierbarer, reaktiver
funktioneller Gruppen (G1c) sind Gruppen, die mindestens eine, insbe-
sondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten.
Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen sind
Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-,
Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor-
oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen und
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen. Von diesen werden die Dop-
pelbindungen, insbesondere die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen
(nachstehend "Doppelbindungen" genannt, bevorzugt angewandt.

- Gut geeignete Doppelbindungen liegen beispielsweise in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vor. Von diesen sind (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, von besonderem Vorteil und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.
- 10 Bei der zweiten Klasse handelt es sich um modifizierende Gruppen (G2), die über mindestens eine, insbesondere eine, verküpfende funktionelle Gruppe (G2a) kovalent an die Oberfläche der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) gebunden sind. Vorzugsweise sind die Gruppen (G2a)
- 15 unter den Bedingungen der Anwendung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) inert. Bevorzugt enthalten die verküpfenden funktionellen Gruppen (G2a) mindestens ein, insbesondere ein, Siliziumatom. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den verküpfenden funktionellen Gruppe (G2a) um Silangruppen.
- 20 Außerdem enthalten die modifizierenden Gruppen (G2) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei über die Gruppe (G2a) mit der Oberfläche verknüpfte inerte Gruppe(n) (G2e). Die Gruppe (G2e) ist wie die Gruppe (G1a) oder die nachstehend be-
- 25 schriebene Gruppe (G3d) unter den Bedingungen der Herstellung und der Verwendung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) inert. Vorzugsweise sind die Gruppen (G2e) einbindige organische Reste R^2 . Bevorzugt werden sie aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aliphatisch-
- 30 aromatischen, cycloaliphatisch-aromatischen oder aliphatisch-

cycloaliphatisch-aromatischen Resten, ausgewählt. Sie können die vorstehend beschriebenen mindestens zweibindigen funktionellen Gruppen und/oder Substituenten enthalten.

- 5 Wesentlich ist, dass die Gruppen (G2) ein kleineres hydrodynamisches Volumen V_H als die modifizierenden Gruppen (G1) haben. Das hydrodynamische Volumen V_H ist mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie bestimmbar oder über die Beziehung

10

$$V_H = (r_{\text{cont}}/2)^3,$$

worin r_{cont} die effektive Konturlänge eines Moleküls bedeutet, abschätzbar. Ergänzend wird auf das Lehrbuch von H.-G. Elias, »Makromoleküle«, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Band 1, »Grundlagen«, Seite 51, verwiesen.

15

Bei der fakultativen, dritten Klasse handelt es sich um modifizierende Gruppen (G3), die über mindestens eine verküpfende funktionelle Gruppe (G3a) kovalent an die Oberfläche der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) gebunden sind.

20

Vorzugsweise werden Gruppen (G3a) verwendet, die unter den Bedingungen der Anwendung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) inert sind. Bevorzugt werden die Gruppen (G3a) aus der Gruppe, bestehend aus Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-,

25

Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Hydrazid-, Urethan-, Harnstoff-,

Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, ausgewählt. Besonders bevorzugt sind Ethergruppen.

Außerdem enthalten die modifizierenden Gruppen (G3a) mindestens eine, insbesondere eine, über die Gruppe (G3a) mit der Oberfläche verknüpfte inerte Gruppe (Bd). Die Gruppe (G3d) ist wie die Gruppe (G1b) unter den Bedingungen der Herstellung und der Verwendung der erfindungsgemäßen Nanopartikel inert. Vorzugsweise sind die Gruppen (G3b) einbindige organische Reste R^2 . Bevorzugt werden sie aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatisch-aromatischen oder aliphatisch-cycloaliphatisch-aromatischen Resten, ausgewählt. Sie können die vorstehend beschriebenen mindestens zwei-bindigen funktionellen Gruppen und/oder Substituenten enthalten.

15

Wesentlich ist, dass die inerten Gruppen (G3d) ein kleineres hydrodynamisches Volumen V_H als die abstandshaltenden, inerten Gruppen (G1b) haben.

20 Das Gewichtsverhältnis der modifizierenden Gruppen (G1) : (G2) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis bei 200 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 100 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere 50 : 1 bis 1 : 1.

25 Die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) können nach den üblichen und bekannten Methoden der organischen und der siliziumorganischen Chemie hergestellt werden, indem beispielsweise geeignete Silane mit hydrolysierbaren Gruppen gemeinsam hydrolysiert und kondensiert werden oder zu modifizierende Nanopartikel mit geeigneten organischen Verbindungen und Silanen mit hydrolysierbaren Gruppen umgesetzt werden.

30

Vorzugsweise werden die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) durch die Umsetzung der reaktiven funktionellen Gruppen der Oberfläche von zu modifizierenden Nanopartikeln (N') mit den nachstehend beschriebenen
5 Modifizierungsmitteln (M1) und (M2) sowie gegebenenfalls (M3) hergestellt. Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen sind Säuregruppen, wie Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen oder Phosphorsäuregruppen, oder Hydroxylgruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

- 10 Die zu modifizierenden Nanopartikel (N') werden mit mindestens einem Modifizierungsmittel (M1) umgesetzt.

Das Modifizierungsmittel (M1) enthält mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe und vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere mindestens
15 drei, reaktive funktionelle Gruppen (M1a), die gegenüber den reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche reaktiv sind. Vorzugsweise enthält die reaktive funktionelle Gruppe (M1a) mindestens ein, insbesondere ein, Siliziumatom. Reaktive funktionelle Gruppen (M1a) sind üblich und bekannt und können vom Fachmann anhand der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen auf der zu modifizierenden
20 Oberfläche ausgewählt werden.

Das Modifizierungsmittel (M1) enthält desweiteren mindestens eine, vorzugsweise eine, der vorstehend beschriebenen, abstandhaltenden, inerten
25 Gruppen (G1b). Diese sind mit den reaktiven funktionellen Gruppen (G1a) kovalent verknüpft.

Außerdem enthält das Modifizierungsmittel (M1) mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, über die Gruppe (G1b) mit
30 der Gruppe (M1a) verbundenen, reaktiven funktionellen Gruppen (G1c),

die gegenüber den reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche inert sind.

5 Außerdem werden die zu modifizierenden Nanopartikel noch mit mindestens einem Modifizierungsmittel (M2) mit einem kleineren hydrodynamischen Volumen V_H als das Modifizierungsmittel (M1) umgesetzt.

10 Das Modifizierungsmittel (M2) enthält mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe (M2a), die mindestens ein, insbesondere ein, Siliziumatom enthält und gegenüber den reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche reaktiv ist.

15 Außerdem enthält das Modifizierungsmittel (M2) mindestens eine der vorstehend beschriebenen inerten Gruppe (G2e) und vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere drei Gruppen (G2e), die vorzugsweise direkt mit der reaktiven funktionellen Gruppe (M2a) verknüpft ist oder sind.

20 Des Weiteren können die zu modifizierenden Nanopartikel (N') mit mindestens einem Modifizierungsmittel (M3) umgesetzt werden.

Das Modifizierungsmittel (M3) enthält mindestens eine, insbesondere eine, reaktive funktionelle Gruppe (M3a), die gegenüber den reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche reaktiv sind. An und für sich kann es sich bei den reaktiven funktionellen Gruppen (M3a) um
25 die vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen (M1a) handeln. Vorzugsweise werden aber die reaktiven funktionellen Gruppen (M3a) aus der Gruppe, bestehend aus den Vorstufen der verküpfenden funktionellen Gruppen (G3a), vorzugsweise aus Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thi-

30

ophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Hydrazid-, Urethan-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-,
5 Sulfon- oder Sulfoxidgruppen (G3a), insbesondere von Ethergruppen (G3a), ausgewählt. Die reaktiven funktionellen Gruppen (M3a) sind übliche und bekannte reaktive funktionelle Gruppen der organischen Chemie und können daher vom Fachmann leicht aufgrund seines Fachwissens ausgewählt werden.

10

Das Modifizierungsmittel (M3) enthält außerdem mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen inerten Gruppen (G3d) mit einem kleineren hydrodynamischen Volumen V_H als das der vorstehend beschriebenen abstandhaltenden, inerten Gruppe (G1b). Vorzugsweise ist die Gruppe (G3d) mit der reaktiven funktionellen Gruppe (M3a) direkt verknüpft.

15

Bevorzugt werden die Modifizierungsmittel (M1) aus der Gruppe, bestehend aus Silanen der allgemeinen Formel II:

20



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

25

m und n ganze Zahlen von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 5 und insbesondere 1 bis 3;

o

0, 1 oder 2, insbesondere 0;

30

G1c thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, wie vorstehend definiert;

5 R mindestens zweibindiger organischer Rest, wie vorstehend definiert;

R² einbindiger organischer Rest, wie vorstehend definiert, und

10 R³ hydrolysierbares Atom oder hydrolysierbare Gruppe;
ausgewählt.

Vorzugsweise wird das hydrolysierbare Atom R³ aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffatomen, Fluoratomen, Chloratomen und
15 Bromatomen und die hydrolysierbare Gruppe R³ aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxylgruppen und einbindigen organischen Resten R⁴ ausgewählt.

Vorzugsweise wird der einbindige organische Rest R⁴ aus der Gruppe,
20 bestehend aus Gruppen der allgemeinen Formel III:



worin die Variable Y für ein Sauerstoffatom oder eine Carbonylgruppe,
25 Carbonyloxygruppe, Oxycarbonylgruppe, Aminogruppe -NH- oder sekundäre Aminogruppe -NR²-, insbesondere ein Sauerstoffatom, steht und die Variable R² die vorstehend angegebene Bedeutung hat; ausgewählt.

Bevorzugt wird der hydrolysierbare, einbindige organische Rest R⁴ aus der
30 Gruppe, bestehend aus unsubstituierten Alkoxyresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, ausgewählt.

Die Silane (M1) sind an sich bekannte Verbindungen und können nach den üblichen und bekannten Verfahren der siliziumorganischen Chemie hergestellt werden. Vorzugsweise sind die Silane (M1) erhältlich durch

5

- (1) die Umsetzung von Polyisocyanaten mit Blockierungsmitteln, wie die vorstehend beschriebenen, und mit Silanen der allgemeinen Formel IV:

10



15

worin die Variable Z für eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe, vorzugsweise eine Hydroxylgruppe, eine Thiolgruppe oder eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, insbesondere eine Hydroxylgruppe, steht und die Variablen R, R² und R³ die vorstehend angegebene Bedeutung haben; oder

- (2) die Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel V:

20



worin der Index n und die Variablen G1c, R und Z die vorstehend angegebene Bedeutung haben; mit Silanen der allgemeinen Formel VI:

25



worin der Index m und die Variablen R, R² und R³ die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

30

Beispiele geeigneter Silane der allgemeinen Formel IV sind beispielsweise aus dem amerikanischen Patent US 5,998,504 A1, Spalte 3, Zeile 37, bis Spalte 4, Zeile 29 oder der europäischen Patentanmeldung EP 1 193 278 A1, Seite 3, Zeile 27 bis 43, bekannt.

5

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind

10 Diisocyanate wie Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan,
15 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexan-diisocyanat, Heptamethylendiisocyanat
20 oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan oder flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan
25
30

eines trans/trans-Gehalts von bis zum 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es in den Patentanmeldungen DE 44 14 032 A1, GB 1 220 717 A1, DE 16 18 795 A1 oder DE 17 93 785 A1 beschrieben wird, bevorzugt Isophorondiisocyanat, 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan oder HDI, insbesondere HDI; oder

- Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-Carbodiimid und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate, die in üblicher und bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen Diisocyanaten hergestellt werden; Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren und Polyisocyanate sind beispielsweise aus den Patentschriften CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A, US 5,290,902 A, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind aus dem amerikanischen Patent US 5,998,504 A, Spalte 5, Zeile 21, bis Spalte 6, Zeile 2, bekannt.

Besonders bevorzugt werden Isocyanurate auf der Basis von Isophorondiisocyanat zur Herstellung die Silane (M1) verwendet.

Beispiele geeigneter Verbindungen der allgemeinen Formel V sind Glycidol und übliche und bekannte, hydroxylgruppenhaltige, olefinisch ungesättigte Monomere, wie

5

- Hydroxyalkylester von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure und Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat oder-ethacrylat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-indendimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monoethacrylat, -monoethacrylat oder – monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie zum Beispiel epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxylalkylestern;

10

15

- olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;

20

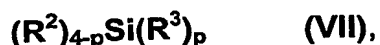
25

- Allylether von Polyolen wie Trimethylolpropanmonoallylether oder Pentaerythritmono-, di- oder -triallylether. Die höherfunktionellen Monomeren (1) werden im Allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate (A) führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen;

30

- Umsetzungsprodukte von alpha,beta-olefinisch Carbonsäuren mit Glycidylestern einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die Umsetzung der Acryl-

- oder Methacrylsäure mit dem Glycidester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a1) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen;
- 5
- 10 - Formaldehydaddukte von Aminoalkylestern von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren und von alpha,beta-ungesättigten Carbonsäureamiden, wie N-Methylolaminoethylacrylat, aminoethylmethacrylat, -acrylamid und -methacrylamid; sowie
- 15 - Acryloxysilangruppen und Hydroxylgruppen enthaltende olefinisch ungesättigte Monomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktionaler Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Zwischenprodukts mit einer alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure, oder ihren Hydroxyalkylestern.
- 20
- Beispiele geeigneter Silane der allgemeinen Formel VI sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 10 876 A 1 bekannt.
- 25 Bevorzugt wird das Modifizierungsmittel (M2) aus der Gruppe, bestehend aus Silanen der allgemeinen Formel VII:

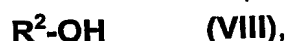


worin der Index $p = 1, 2$ oder 3 , insbesondere 1 , und die Variablen R^2 und R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, ausgewählt.

Beispiele geeigneter Silane (M2) werden in dem amerikanischen Patent
5 US 5,998,504 A, Zeile 30, bis Spalte 5, Zeile 20, beschrieben. Besonders bevorzugt wird Trimethylethoxysilan verwendet.

Bevorzugt wird das Modifizierungsmittel (M3) aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen allgemeinen Formel VIII:

10



worin die Variable R^2 die vorstehend angegebene Bedeutung hat, ausgewählt. Besonders bevorzugt werden aliphatische, insbesondere primäre,
15 Alkohole, wie sie beispielsweise, in dem amerikanischen Patent US 4,652,470 A 1, Spalte 9, Zeile 59, bis Spalte 10, Zeile 5, beschrieben werden, verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird n-Hexanol verwendet.

Als zu modifizierende Nanopartikel (N') können alle üblichen und bekannten Nanopartikel ausgewählt werden. Vorzugsweise werden sie aus der
20 Gruppe, bestehend aus Metallen, Verbindungen von Metallen und organischen Verbindungen, ausgewählt.

Vorzugsweise werden die Metalle aus der dritten bis fünften Hauptgruppe, der dritten bis sechsten sowie der ersten und zweiten Nebengruppe des
25 Periodensystems der Elemente sowie den Lanthaniden, und bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Bor, Aluminium, Gallium, Silizium, Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Silber, Zink, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Cer, ausgewählt. Insbesondere
30 werden Aluminium und Silizium verwendet.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen der Metalle um Oxide, Oxidhydrate, Sulfate, Hydroxide oder Phosphate, insbesondere Oxide, Oxidhydrate und Hydroxide.

5

Beispiele geeigneter organischer Verbindungen sind Lignine und Stärken.

Vorzugsweise weisen die zu modifizierenden Nanopartikel (N') eine Primärpartikelgröße < 50 , bevorzugt 5 bis 50, insbesondere 10 bis 30 nm auf.

10

Bevorzugt sind die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) herstellbar, indem man die zu modifizierenden Nanopartikel (N') in einer ersten Verfahrensstufe mit mindestens einem, insbesondere einem, Modifizierungsmittel (M1) und in einer zweiten Verfahrensstufe mit mindestens einem,

15

insbesondere einem, Modifizierungsmittel (M2) umsetzt.

Darüber hinaus sind die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) noch herstellbar, indem man die zu modifizierenden Nanopartikel (N') in der ersten Verfahrensstufe mit mindestens einem, insbesondere einem, Modifi-

20

zierungsmittel (M1) sowie

25

- in der zweiten Verfahrensstufe mit mindestens einem, insbesondere einem, Modifizierungsmittel (M3) und in der dritten Verfahrensstufe mit mindestens einem, insbesondere einem, Modifizierungsmittel (M2) oder
- in der zweiten Verfahrensstufe mit mindestens einem, insbesondere einem, Modifizierungsmittel (M2) und in der dritten Verfahrensstufen mit mindestens einem, insbesondere einem, Modifizierungsmittel (M3) oder

- in der zweiten Verfahrensstufe mit mindestens einem, insbesondere einem, Modifizierungsmittel (M2) und mindestens einem, insbesondere einem, Modifizierungsmittel (M3)

5 umgesetzt.

- Vorzugsweise werden die Modifizierungsmittel (M1) und (M2) sowie gegebenenfalls (M3) in einer Menge eingesetzt, die für die nahezu vollständige oder vollständige Bedeckung der Oberfläche der zu modifizierenden Nanopartikel (N') ausreichend ist. Dabei werden die Modifizierungsmittel (M1) und (M2) bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis eingesetzt, dass das vorstehend beschriebene Gewichtsverhältnis von modifizierenden Gruppen (G1) : (G2) resultiert.
- 10
- 15 Des Weiteren sind die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) herstellbar, indem man mindestens ein, insbesondere ein, Modifizierungsmittel (M1) der allgemeinen Formel II und mindestens ein, insbesondere ein, Modifizierungsmittel (M2) der allgemeinen Formel VII gemäß dem Sol-Gel-Prozess miteinander hydrolysiert und kondensiert, wonach man die resultierenden oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) noch mit mindestens
- 20 einem, insbesondere einem, Modifizierungsmittel (M3) umsetzen kann (vgl. Römpp Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2002, »Sol-Gel-Prozess«).
- 25 Bevorzugt werden bei der Umsetzung der Silane (M1) und (M2) mit den zu modifizierenden Nanopartikeln (N') oder zu den oberflächenmodifizierten Nanopartikeln (N) übliche und bekannte Katalysatoren für die Hydrolyse, wie organische und anorganische Säuren, verwendet.

Bevorzugt wird die Herstellung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) in niedrigsiedenden, protischen, organischen Lösemitteln, wie niedrigsiedenden Alkoholen, insbesondere Isopropanol, durchgeführt.

- 5 Der Gehalt der dimensionsstabilen Partikel (P) an oberflächenmodifizierten Nanopartikeln (N) kann sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt der Gehalt, jeweils bezogen auf (P), bei 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-%.
- 10 Darüber hinaus können die dimensionsstabilen Partikel (P) mindestens ein, insbesondere ein, polymeres und/oder oligomeres Bindemittel enthalten. Außerdem können sie mindestens einen Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus, Vernetzungsmitteln, farb- und/oder effektgebenden Pigmenten, organischen und anorganischen, transparenten oder
- 15 opaken Füllstoffen, sonstigen von den oberflächenmodifizierten Nanopartikeln (N) verschiedenen Nanopartikeln, Reaktivverdünnern, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Photoinitiatoren, Initiatoren der radikalischen oder kationischen Polymerisation, Entschäumern, Emulgatoren,
- 20 Netz- und Dipergiermitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, rheologiesteuernenden Additiven (Verdicker), Flammschutzmitteln, Sikkativen, Trocknungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachsen und Mattierungsmitteln; in wirksamen Mengen enthalten, wobei die Entschäumer, Emulgatoren, Netz- und Dipergiermittel,
- 25 rheologiesteuernende Additive (Verdicker) und Hautverhinderungsmittel vorzugsweise überwiegend, insbesondere vollständig, in der nachstehend beschriebenen wässrigen Phase (W) vorliegen. Insbesondere werden die Zusatzstoffe in den dimensionsstabilen Partikeln (P) aus der Gruppe, bestehend aus Vernetzungsmitteln, Reaktivverdünnern, UV-Absorbern,
- 30 Lichtschutzmitteln, Radikalfängern und Photoinitiatoren, ausgewählt.

Die stoffliche Zusammensetzung der dimensionsstabilen Partikel (P) kann somit sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Beispiele geeigneter stofflicher Zusammensetzungen sind aus
5 den deutschen Patentanmeldungen

- DE 196 13 547 A 1, Spalte 1, Zeile 50, bis Spalte 3, Zeile 52;
- DE 198 41 842 A 1, Seite 3, Zeile 45, bis Seite 4, Zeile 44;
- 10 - DE 199 59 923 A 1, Seite 4, Zeile 37, bis Seite 10, Zeile 34, und
Seite 11, Zeilen 10 bis 36;
- DE 100 27 292 A 1, Seite 6, Abs. [056], bis Seite 12, Abs. [0099];
15 und
- DE 100 27 267 A 1, Seite 3, Abs. [0030], bis Seite 13, Abs. [0122];

bekannt.

20

Als kontinuierliche wässrige Phase (W) sind alle wässrigen Phasen geeignet, wie sie üblicherweise für die Herstellung von Pulverslurries verwendet werden. Beispiele geeigneter wässriger Phasen (W) werden in der deutschen Patentanmeldung DE 101 26 649 A 1, Seite 12, Abs. [0099], i. V.
25 m. Seite 12, Abs. [0110], bis Seite 16, Abs. [0146], oder der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 547 A 1, Spalte 3, Zeile 66, bis Spalte 4, Zeile 45, beschrieben. Insbesondere enthält die wässrige Phase (W) die in der deutschen Patentanmeldung DE 198 41 842 A 1, Seite 4, Zeile 45, bis Seite 5, Zeile 4, beschriebenen Verdicker, durch die das dort erläuterte

strukturviskose Verhalten der erfindungsgemäßen Dispersionen eingestellt werden kann.

Methodisch bietet die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen
5 keine Besonderheiten, sondern kann mit Hilfe der üblichen und bekannten
Verfahren des Standes der Technik erfolgen: Dabei werden die vorstehend
beschriebenen, dimensionsstabilen Partikel (P) in der kontinuierlichen
wässrigen Phase (W) dispergiert, wobei man die oberflächenmodifizierten
Nanopartikel (N) mit dem oder den übrigen Bestandteil(en) der dimensions-
10 dimensionsstabilen Partikel (P) vermischt und die resultierende Mischung
(P) in der wässrigen Phase (W) dispergiert.

Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellt
werden, indem aus den Bestandteilen der dimensionsstabilen Partikel (P)
15 durch Extrusion und Vermahlen zunächst ein Pulverlack (P) hergestellt
wird, der in Wasser oder einer wässrigen Phase (W) nass vermahlen wird,
wie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 196 13
547 A 1, DE 196 18 657 A 1, DE 198 14 471 A 1 oder DE 199 20 141 A 1
beschrieben wird.

20

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können auch mit Hilfe des so ge-
nannten Sekundärdispersionsverfahrens hergestellt werden, bei dem die
Bestandteile der Partikel (P) sowie Wasser in einem organischen Lösemit-
tel emulgiert werden, wodurch eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser resul-
25 tiert, wonach das organische Lösemittel hieraus entfernt wird, wodurch
sich die emulgierten Tröpfchen (P) verfestigen, wie dies beispielsweise in
den deutschen Patentanmeldungen DE 198 41 842 A 1, DE 100 01 442 A
1, DE 100 55 464 A 1, DE 101 35 997 A 1, DE 101 35 998 A 1 oder DE
101 35 999 A 1 beschrieben wird.

30

Außerdem können die erfindungsgemäßen Dispersionen mit Hilfe des so genannten Primärdispersionsverfahren hergestellt werden, bei dem olefinisch ungesättigte Monomere in einer Emulsion polymerisiert werden, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 59 923 A 1 beschrieben wird. Zusätzlich zu den dort beschriebenen Bestandteilen, enthält die Emulsion erfindungsgemäß die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N).

Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Dispersionen mit Hilfe des so genannten Schmelzeemulgiervfahrens hergestellt werden, bei dem eine Schmelze der Bestandteile der Partikel (P) in eine Emulgiervorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und Stabilisatoren gegeben wird und die erhaltene Emulsion der Tröpfchen (P) abgekühlt wird, sodass eine Suspension der Partikel (P) resultiert, die filtriert wird, wie dies beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 100 06 673 A 1, DE 101 26 649 A 1, DE 101 26 651 A 1 oder DE 101 26 652 A 1 bekannt ist.

Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Dispersionen nach dem Sekundärdispersionsverfahren hergestellt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen können die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N), wie sie bei ihrer Herstellung anfallen, eingesetzt werden. Erfindungsgemäß ist es jedoch von Vorteil, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen das erfindungsgemäße Herstellverfahren einzusetzen.

Bei dem erfindungsgemäßen Herstellverfahren werden die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) in der Form ihrer Dispersionen (D) in aproti-

schen, insbesondere aprotisch unpolaren, flüssigen, organischen Medien (O) eingesetzt.

- 5 Vorzugsweise bestehen die aprotischen, flüssigen, organischen Medien (O) im Wesentlichen oder vollständig aus aprotischen, insbesondere aprotisch unpolaren, Lösemitteln und/oder Reaktivverdünnern.

- 10 Unter aprotischen Lösemitteln werden organische Lösemittel verstanden, die keine protolysefähigen Wasserstoffatome enthalten, also keine Protonendonoren darstellen. Ergänzend wird hierzu auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1998, Seite 41, »Aprotische Lösemittel«, oder Römpp Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2002, »Aprotische Lösemittel«, verwiesen. Beispiele geeigneter aprotischer Lösemittel sind aus dem Buch von Dieter
15 Stoye und Werner Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH., Weinheim, New York, 1998, Seiten 327 bis 373, bekannt.

- 20 Unter Reaktivverdünnern werden reaktive Verdünnungsmittel oder reaktive Lösemittel verstanden, wobei es sich um einen vereinfachten Begriff für die längere Bezeichnung nach DIN 55945: 1996-09 handelt, die Verdünnungsmittel beschreibt, die bei der Filmbildung durch chemische Reaktion Bestandteil des Bindemittels werden. Die chemische Reaktion kann thermisch oder durch aktinische Strahlung initiiert werden. Demgemäß kann
25 es sich um Reaktivverdünner für die thermische Vernetzung, um Reaktivverdünner für die Vernetzung mit aktinischer Strahlung oder um Reaktivverdünner für die thermische Vernetzung und die Vernetzung mit aktinischer Strahlung handeln.

Beispiele geeigneter Reaktivverdünner für die thermische Vernetzung sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxyl- oder Thiolgruppen oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe funktionalisiert sind, insbesondere

5 Diethyloctandiole.

Weitere Beispiele für geeignete Reaktivverdünner für die thermische Vernetzung sind oligomere Polyole, welche aus Oligomeren, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C₅-Schnitt); Beispiele geeigneter oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M_w von 600 bis 1100 auf.

10

15

Beispiele geeigneter Reaktivverdünner für die Vernetzung mit aktinischer Strahlung werden im Detail in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Reaktivverdünner« Seiten 491 und 492, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 013 A 1, Spalte 6, Zeile 63, bis Spalte 8, Zeile 65, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1, Seite 11, Zeilen 31 bis 33, in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 7, Zeilen 1 bis 35, oder dem deutschen Patent DE 197 09 467 C 1, Seite 4, Zeile 36, bis Seite 5, Zeile 56, beschrieben. Vorzugsweise werden Pentaerythritetraacrylat und/oder aliphatische Urethanacrylate mit sechs Acrylatgruppen im Molekül eingesetzt.

20

25

30

Beispiele geeigneter Reaktivverdünner für die thermische Vernetzung und die Vernetzung mit aktinischer Strahlung werden im Detail in der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1, Seite 3, Zeilen 17 bis 54, und
5 Seite 4, Zeilen 41 bis 54, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 3, Zeile 16, bis Spalte 6, Zeile 33, beschrieben.

Besonders bevorzugt haben die aprotischen Lösemittel und/oder Reaktivverdünner bezüglich der modifizierenden Gruppen (G1) sowie gegebenenfalls (G3) einen Flory-Huggins-Parameter $\chi > 0,5$ (vgl. hierzu K. Kehr, Mittlere Feldtheorie von Polymerlösungen, Schmelzen und Mischungen; Random Phase Approximation, in Physik der Polymere, 22. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 1991)

10

15 Vorzugsweise weisen die Dispersionen (D), bezogen auf ihre Gesamtmenge einen Festkörpergehalt > 30 , bevorzugt > 40 und insbesondere > 50 Gew.-% auf, ohne dass es zu einer Sedimentation oder Gelbildung kommt.

20 Der Transfer der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) in die aprotischen, flüssigen, organischen Medien (O), bevorzugt in die aprotischen, insbesondere in die aprotisch unpolaren, Lösemittel oder Reaktivverdünner gelingt durch eine Destillation. Die aprotischen Lösemittel und/oder Reaktivverdünner sind deshalb so auszuwählen, dass sie bei der Destillation nicht mit übergehen. Zur Verfahrensoptimierung können bestimmte
25 Schlepper, die mit den bei der Herstellung der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) eingesetzten protischen Lösemitteln niedrigsiedende Azeotrope bilden, eingesetzt werden. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Dispersionen (D) mit einem Restgehalt an protischen Löse-
30 mitteln von weniger als 1 Gew.-% (gemäß GC-Analyse).

Die Dispersionen (D) können noch mindestens einen der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe enthalten. Vorzugsweise sind sie frei hiervon.

- 5 Die Herstellung der Dispersionen (D) erfordert keine methodischen Besonderheiten, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung von Dispersionen durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Inline-Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder.
- 10 Bei dem erfindungsgemäßen Herstellverfahren werden die Dispersionen (D) mit den übrigen Bestandteilen der dimensionsstabilen Partikel (P) vermischt. Die resultierenden Mischungen (P) werden in wässrigen Phasen (W) dispergiert, sodass sich die dimensionsstabilen Partikel (P) bilden.
- 15 Das erfindungsgemäße Herstellverfahren kann mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen durchgeführt werden. Insbesondere wird das Sekundärdispersionsverfahren angewandt.
- 20 Die erfindungsgemäßen Dispersionen eignen sich hervorragend als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen. Insbesondere sind sie hervorragend für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln jeglicher Art (insbesondere mit Muskelkraft betriebene Fortbewegungsmittel, wie Fahrräder, Kutschen oder Drainsinen, Fluggeräte, wie Flugzeuge oder Zeppeline, Schwimmkörper, wie
- 25 Schiffe oder Bojen, Schienenfahrzeuge und Kraftfahrzeuge, wie Motorräder, Busse, LKW oder PKW) oder von Teilen hiervon; von Bauwerken im Innen- und Außenbereich; von Möbeln, Fenstern und Türen; von industriellen Kleinteilen, von Coils, Containern und Emballagen; von weißer Wa-
- 30 re; von Folien; von optischen, elektrotechnischen und mechanische Bau-

teilen sowie von Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs geeignet.

Bevorzugt werden sie als Beschichtungsstoffe, besonders bevorzugt als Pulverslurry-Klarlacke, eingesetzt. Insbesondere eignen sie sich zur Herstellung Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen insbesondere nach dem Nass-in-nass-Verfahren, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 13, Abs. [0109], bis Seite 14, Abs. [0118], beschrieben wird.

Wie die üblichen und bekannten Pulverslurries können auch die erfindungsgemäßen Dispersionen mit Hilfe üblicher und bekannter Spritzapplikationsverfahren auf die betreffenden Substrate appliziert werden, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 14, Absätze [0121] bis [0126], beschrieben wird.

Die jeweils angewandten Härtingsverfahren richten sich nach der stofflichen Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Dispersionen und können beispielsweise, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 14, Abs. [0128], bis Seite 15, Abs. [0136], beschrieben, durchgeführt werden.

Bei allen Anwendungen liefern die applizierten erfindungsgemäßen Dispersionen nach ihrer Härtung Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, die auch bei hohen Schichtdicken keine Oberflächenstörungen, insbesondere keine Kocher, aufweisen, kein Weißanlaufen nach der Belastung mit Feuchtigkeit mehr zeigen und eine hervorragende Härte, Kratzfestigkeit, Haftung und Chemikalienstabilität haben. Darüber hinaus können die Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen völlig problemlos

überlackiert werden, was beispielsweise für die Autoreparaturlackierung von besonderer Bedeutung ist.

Beispiele

5

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung des Modifizierungsmittels (G1)

- 10 80,2 g eines teilblockierten und zu ca. 40 % teilsilanisierten Isophorondii-
- socyanat-Trimeren gemäß Herstellbeispiel 1 der europäischen Patentan-
- meldung EP 1 193 278 A 1 wurden mit 13,97 g 3,5- Dimethylpyrazol in
- einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Thermometer zusammen-
- gegeben und auf 50 °C erhitzt, wobei gerührt wurde. Der Umsatz der Re-
- 15 aktion wurde mit Hilfe der IR – Spektroskopie verfolgt. Nach 13 Stunden
- war die Blockierungsreaktion vollständig abgeschlossen: es konnten keine
- freien Isocyanatgruppen mittels IR – Spektroskopie mehr nachgewiesen
- werden.

20 Herstellbeispiel 2

Die Herstellung oberflächenmodifizierter Nanopartikel (N) und ihrer Dispersion (D) in einem aprotischen, organischen Lösemittel und einem Reaktivverdünner für die Vernetzung mit UV-Strahlung

25

31,7 Gewichtsteile des Modifizierungsmittels A 1 gemäß Herstellbeispiel 1 wurden auf 70°C erwärmt und langsam mit 42,5 Gewichtsteilen einer kolloidalen Lösung von SiO₂ in Isopropanol (IPA – ST - S, erhältlich bei der Fa. Nissan Chemical) sowie 2,9 Gewichtsteilen 0,1 N Essigsäure versetzt.

- 30 Das so erhaltene Gemisch wurde noch 3 Stunden bei 70°C gerührt und

anschließend langsam, durch Zutropfen über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten mit 2 Gewichtsteilen Trimethylethoxysilan versetzt. Darauf wurden 10,3 Gewichtsteile Solvent Naphta und 1,6 Gewichtsteile Hexanol zugegeben, und die erhaltene Lösung wurde weitere 3 Stunden bei 70°C gerührt. Anschließend wurden 29,8 Gewichtsteile eines handelsüblichen, aliphatischen Urethanacrylats mit sechs Acrylatgruppen im Molekül (Ebecryl ® 1290 der Firma UCB) gegeben.

Um niedrig siedende Bestandteile abzutrennen, wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von nicht mehr als 65°C im Vakuum von den niedrig siedenden Bestandteilen getrennt.

Die resultierende Dispersion der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) in dem Reaktivverdünner wurde noch in Methylethylketon versetzt, sodass eine Dispersion (D) eines Festkörpergehalts von 80 Gew.-% resultierte. Der Gehalt an Ebecryl ® 1230 lag bei 29,8 Gew.-%. Der Gehalt an blockierten Isocyanatgruppen betrug 1,9 Gew.-%. Die Dispersion (D) wies einen Glührückstand von 14,6 Gew.-% auf und war bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mindestens 3 Monaten stabil, ohne dass ein Viskositätsanstieg zu beobachten war.

Herstellbeispiel 3

25 Die Herstellung eines blockierten Polyisocyanats

In einem geeigneten Laborreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Stickstoffeinleitungsrohr, wurden 1.068 Gewichtsteile eines handelsüblichen Polyisocyanats (Isocyanurat auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat, Desmodur ® N 3300 der Firma Bayer AG) und

380 Gewichtsteile Methylethylketon vorgelegt und langsam auf 40 °C erhitzt. Anschließend wurden insgesamt 532 Gewichtsteile 2,5-Dimethylpyrazol portionsweise derart hinzu gegeben, dass die Temperatur der Reaktionsmischung nicht höher als 80 °C stieg. Die Reaktionsmischung wurde solange 80 °C gehalten, bis kein freies Isocyanat mehr nachweisbar war, und anschließend abgekühlt. Die resultierende Lösung des blockierten Polyisocyanats wies einen Festkörpergehalt von 79,3 Gew.-% auf.

10 Beispiel 1

Die Herstellung einer strukturviskosen, wässrigen Dispersion von dimensionsstabilen Partikeln (P)

15 In einem geeigneten Rührgefäß aus Glas, ausgerüstet mit einem Schnellrührer, wurden 194,17 Gewichtsteile der Methylethylketon-Lösung eines Methacrylatcopolymerisats (A), wie es üblicherweise als Bindemittel in Beschichtungsstoffen eingesetzt wird (Festkörpergehalt: 57,6 Gew.-% in Methylethylketon; Säurezahl: 29 mg KOH/g Festharz; Hydroxylzahl: 150 mg
20 KOH/g Festharz; OH-Äquivalentgewicht: 374 g/Mol), 81,87 Gewichtsteile der Lösung des blockierten Polyisocyanats des Herstellbeispiels 3, 83,89 Gewichtsteile der Dispersion (D) des Herstellbeispiels 2 und 2,07 Gewichtsteile Dimethylethanolamin eingewogen und intensiv miteinander vermischt. Zu der resultierenden Mischung wurden 1 Gewichtsteil einer
25 Photoinitiatormischung, bestehend aus Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals) und Lucirin ® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF AG) im Gewichtsverhältnis von 5 : 1, 2,32 Gewichtsteile eines handelsüblichen UV-Absorbers (Tinuvin ® 400) und 2,32 Gewichtsteile eines handelsüblichen reversiblen Ra-

dikalfängers (HALS; Tinuvin ® 123) hinzu gegeben und ebenfalls gut eingemischt. Es resultierte die Mischung (P).

5 Zu der Mischung (P) wurde deionisiertes Wasser in einer Menge, entsprechend einem gewünschten Festkörpergehalt der strukturviskosen, wässrigen Dispersion von 36 bis 37 Gew.-%, langsam unter Rühren zugegeben (etwa 422 Gewichtsteile) . Nach der vollständigen Zugabe des Wassers wurde die resultierende Dispersion über 1 µm Cuno ®-Druckfilter filtriert. Das Methylethylketon wurde anschließend im Vakuum bei maximal 35 °C
10 abdestilliert.

Die Dispersion wurde durch Zugabe von 0,33 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Verlaufmittels (Baysilone ® Al 3468 der Firma Bayer AG) sowie 19,67 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Verdickers (Acrysol ®
15 RM-8W der Firma Rohm & Haas) komplettiert. Abschließend wurden sie über 1 µm Cuno ®-Druckfilter filtriert.

Die strukturviskose, wässrige Dispersion wies einen Festkörpergehalt von 36,2 Gew.-% auf und war lagerstabil und leicht zu applizieren.
20

Beispiel 2

Die Herstellung einer farbgebenden Mehrschichtlackierung mit Hilfe der strukturviskosen, wässrigen Dispersion des Beispiel 1

25

Die strukturviskose, wässrige Dispersion des Beispiel 1 wurde pneumatisch mit einer Fließbecherpistole auf Stahlbleche appliziert, die - in der angegebenen Reihenfolge übereinander liegend - mit einer Elektrotauchlackierung, einer Füllerlackierung und einem schwarzen Wasserbasislack
30 vorlackiert waren. Die Nassschichtdicke der applizierten Schichten wurde

so gewählt, dass die gehärteten Klarlackierungen eine Trockenschichtdicke von 40 µm aufwiesen. Die applizierten Schichten wurden während 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet, während 5 Minuten bei 60 °C getrocknet und während 30 Minuten bei 150 °C thermisch gehärtet. Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma Heraeus verwendet.

Die Tabelle gibt einen Überblick über die durchgeführten üblichen und bekannten Tests und die dabei erhaltenen Ergebnisse. Sie untermauern, dass die neuen Klarlackierungen des Beispiels 2 eine besonders hohe Oberflächenhärte und eine besonders hohe Kratzfestigkeit aufwiesen. Dabei waren sie klar und hochglänzend, frei von Oberflächenstörungen, wie Krater, Stippen und Mikrobläschen, chemikalienbeständig und von hoher Haftfestigkeit. Nicht zuletzt waren sie sehr gut polierbar.

15 **Tabelle: Anwendungstechnische Eigenschaften der Klarlackierungen des Beispiels 2**

Test	Ergebnisse
Verlauf (visuell)	in Ordnung
Krater (visuell)	keine
Kocher (visuell)	keine
25 Glanz 20 °(Einheiten)	85
Haze (Einheiten)	9
MB-Kratzprobe (Kennwert)	2

30 Sandtest:

Glanz 20 ° (Einheiten):

unbelastet	85
nach Belastung	63

Reflow:

5	nach 2 Stunden bei Raumtemperatur	63
	nach 2 Stunden bei 40 °C	65
	nach 2 Stunden bei 60 °C	71

Rotahub-Test:

10 Glanz 20 ° (Einheiten):

unbelastet	85
nach Belastung	77
Restglanz (%)	90,5

15 Mikroeindringhärte:

Universalhärte bei 25,6 mN	
[N/mm ²]	125
Standardabweichung	0,77
mittlere Eintringtiefe (µm)	2,29

20	relative elastische Tiefenrückfederung	43
	Kriechverhalten bei 25,6 mN	15,88
	Kriechverhalten bei 0,4 mN	20,27

DaimlerChrysler-Gradientenofen

25 (Schädigung ab °C):

Schwefelsäure	45
Wasser	> 70
Pankreatin	40
Baumharz	45

Steinschlagbeständigkeit:

Kugelschuss:

Abplatzung (mm²)/Rostgrad 4/1

Steinschlag VDA DB, 2 bar:

5 Abplatzung (mm²)/Rostgrad 1,5/0,5

Haftung:

Klebebandabriss (Kennwert) 0

Gitterschnitt (2 mm) (Kennwert) GT0

10

Patentansprüche

1. Strukturviskose, wässrige Dispersionen, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (P), die in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (W) dispergiert sind, wobei die dimensionsstabilen Partikel (P) oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) enthalten, deren Oberfläche nahezu vollständig oder vollständig mit
- 5
- 10 (G1) modifizierenden Gruppen, die
- über verküpfende funktionelle Gruppen (a) kovalent an die Oberfläche gebunden sind und
 - abstandshaltende, inerte Gruppen (b) und
 - 15 - über die Gruppen (b) mit den Gruppen (a) verbundene, reaktive funktionelle Gruppen (c), die gegenüber den reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche inert sind, enthalten, und
- 20 (G2) modifizierenden Gruppen, die
- über verküpfende funktionelle Gruppen (a), die mindestens ein Siliziumatom enthalten, an die Oberfläche gebunden sind,
 - 25 - inerte Gruppen (e) enthalten und
 - ein kleineres hydrodynamisches Volumen V_H als die modifizierende Gruppen (G1) aufweisen:
- bedeckt ist.

2. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der Nanopartikel (N) noch mit

(G3) modifizierenden Gruppen, die

5

- über mindestens eine verküpfende funktionelle Gruppen (a) kovalent an die Oberfläche gebunden sind und
- mindestens eine über die Gruppe (a) mit der Oberfläche verbundene, inerte Gruppe (d) mit einem kleineren hydrodynamischen Volumen V_H als das der abstandshaltenden, inerten Gruppe (G1b) enthalten,

10

bedeckt ist.

- 15 3. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrodynamische Volumen V_H mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie bestimmbar oder über die Beziehung

20

$$V_H = (r_{\text{cont}}/2)^3,$$

worin r_{cont} die effektive Konturlänge eines Moleküls bedeutet, abschätzbar ist.

- 25 4. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche Hydroxylgruppen sind.

5. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die verküpfende funktionelle Gruppe (G1a) mindestens ein Siliziumatom enthält.
- 5 6. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die abstandshaltende, inerte Gruppe (G1b) ein mindestens zweibindiger organischer Rest R ist.
- 10 7. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive funktionelle Gruppe (G1c) thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung aktivierbar ist.
- 15 8. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die thermisch aktivierbare, reaktive funktionelle Gruppe (G1c) eine blockierte Isocyanatgruppe ist und die mit aktinischer Strahlung aktivierbare, reaktive funktionelle Gruppe (G1c) aus der Gruppe, bestehend aus Gruppen, enthaltend mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung, ausgewählt ist.
- 20
- 25 9. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die verküpfende funktionelle Gruppe (G3a) aus der Gruppe, bestehend aus Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Hydrazid-, Urethan-, Harnstoff-,
- 30

Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, ausgewählt ist.

- 5 10. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Gruppe (G3d) und die inerte Gruppe (G2e) einbindige organische Reste R^2 sind.
- 10 11. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die einbindigen organischen Reste R^2 aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatisch-aromatischen oder aliphatisch-cycloaliphatisch-aromatischen Resten, ausgewählt werden.
- 15 12. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die inerten Gruppen (G1b), (G2e) und (G3d) mindestens eine mindestens zweibindige funktionelle Gruppe und/oder mindestens einen Substituenten enthalten.
- 20 13. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) durch die Umsetzung der reaktiven funktionellen Gruppen der Oberfläche von zu modifizierenden Nanopartikeln (N') mit
- 25 (M1) mindestens einem Modifizierungsmittel, enthaltend
- 30 - mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe (M1a), die gegenüber den reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche reaktiv ist,

- 5
- mindestens eine abstandshaltende, inerte Gruppe (G1b) und
 - mindestens eine, über die Gruppe (G1b) mit der Gruppe (M1a) verbundene, reaktive funktionelle Gruppe (G1c), die gegenüber den reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche inert ist,
- 10
- (M2) mindestens einem Modifizierungsmittel mit einem kleineren hydrodynamischen Volumen V_H als das Modifizierungsmittel (A), enthaltend
- 15
- mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe (M2a), die mindestens ein Siliziumatom enthält und gegenüber den reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche reaktiv ist, und
 - mindestens eine inerte Gruppe (G2e):
- 20
- herstellbar sind.
- 25
14. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) durch die zusätzliche Umsetzung der reaktiven funktionellen Gruppen der Oberfläche von zu modifizierenden Nanopartikeln (N') mit
- 30
- (M3) mindestens einem Modifizierungsmittel, enthaltend
- mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe (M3a), die gegenüber den reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche reaktiv ist, und

- mindestens eine inerte Gruppe (G3d) mit einem kleineren hydrodynamischen Volumen V_H als das der abstandshaltenden, inerten Gruppe (Ab),

5 herstellbar sind.

15. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel (M1) aus der Gruppe, bestehend aus Silanen der allgemeinen Formel II:

10



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

15 m und n ganze Zahlen von 1 bis 6;

o 0, 1 oder 2;

20 G1c thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, wie vorstehend definiert;

R mindestens zweibindiger organischer Rest, wie vorstehend definiert;

25 R^2 einbindiger organischer Rest, wie vorstehend definiert, und

R^3 hydrolysierbares Atom oder hydrolysierbare Gruppe;

30 ausgewählt ist.

16. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrolysierbare Atom R^3 aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffatomen, Fluoratomen, Chloratomen und Bromatomen und die hydrolysierbare Gruppe R^3 aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxylgruppen und einbindigen organischen Resten R^4 ausgewählt sind.

17. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der einbindige organische Rest R^4 aus der Gruppe, bestehend aus Gruppen der allgemeinen Formel III:



15 worin die Variable Y für ein Sauerstoffatom oder eine Carbonylgruppe, Carbonyloxygruppe, Oxycarbonylgruppe, Aminogruppe –NH- oder sekundäre Aminogruppe –NR²- steht und die Variable R^2 die vorstehend angegebene Bedeutung hat; ausgewählt ist.

18. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Silane (M1) der allgemeinen Formel II erhältlich sind durch

(1) die Umsetzung von Polyisocyanaten mit Blockierungsmitteln und mit Silanen der allgemeinen Formel IV:



30 worin die Variable Z für eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe steht und die Variablen R, R^2 und R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben; oder

(2) die Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel V:



5

worin der Index n und die Variablen G1c, R und Z die vorstehend angegebene Bedeutung haben; mit Silanen der allgemeinen Formel VI:

10

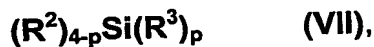


worin der Index m und die Variablen R, R^2 und R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

15

19. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel (M2) aus der Gruppe, bestehend aus Silanen der allgemeinen Formel VII:

20



worin der Index $p = 1, 2$ oder 3 und die Variablen R^2 und R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, ausgewählt ist.

25

20. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel (M3) aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen allgemeinen Formel VIII:

30



worin die Variable R^2 die vorstehend angegebene Bedeutung hat, ausgewählt ist.

- 5 21. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel VIII primäre aliphatische Alkohole sind.
- 10 22. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die zu modifizierenden Nanopartikel (N') aus der Gruppe, bestehend aus Metallen, Verbindungen von Metallen und organischen Verbindungen, ausgewählt sind.
- 15 23. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle aus der dritten bis fünften Hauptgruppe, der dritten bis sechsten sowie der ersten und zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie den Lanthaniden, ausgewählt sind.
- 20 24. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Verbindungen der Metalle um Oxide, Oxidhydrate, Sulfate, Hydroxide oder Phosphate handelt.
- 25 25. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) herstellbar sind, indem man die zu modifizierenden Nanopartikel (N') in einer ersten Verfahrensstufe mit minde-

stens einem Modifizierungsmittel (M1) und in einer zweiten Verfahrensstufe mit mindestens einem Modifizierungsmittel (M2) umsetzt.

- 5 26. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) herstellbar sind, indem man die zu modifizierenden Nanopartikel (N') in der ersten Verfahrensstufe mit einem Modifizierungsmittel (M1) sowie
- 10 - in der zweiten Verfahrensstufe mit mindestens einem Modifizierungsmittel (M3) und in der dritten Verfahrensstufe mit mindestens einem Modifizierungsmittel (M2) oder
- 15 - in der zweiten Verfahrensstufe mit mindestens einem Modifizierungsmittel (M2) und in der dritten Verfahrensstufen mit mindestens einem Modifizierungsmittel (M3) oder
- in der zweiten Verfahrensstufe mit mindestens einem Modifizierungsmittel (M2) und mindestens einem Modifizierungsmittel (M3)
- 20 umsetzt.
27. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Modifizierungsmittel (M1) und (M2) sowie gegebenenfalls (M3) in einer Menge eingesetzt werden,
- 25 die für die nahezu vollständige oder vollständige Bedeckung der Oberfläche der zu modifizierenden Nanopartikel (N') ausreichend ist.
28. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche
- 30 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenmodifizier-

ten Nanopartikel (N) herstellbar sind, indem man mindestens ein Modifizierungsmittel (M1) der allgemeinen Formel II und mindestens ein Modifizierungsmittel (M2) der allgemeinen Formel VII miteinander hydrolysiert und kondensiert.

5

29. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) herstellbar sind, indem man die resultierenden oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) zusätzlich mit mindestens einem Modifizierungsmittel (M3) umsetzt.

10

30. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die dimensionsstabilen Partikel (P) die oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (P), enthalten.

15

31. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die dimensionsstabilen Partikel (P) mindestens ein polymeres und/oder oligomeres Bindemittel enthalten.

20

32. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass sie in den dimensionsstabilen Partikeln (P) und/oder in der wässrigen Phase (W) mindestens einen Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus, Vernetzungsmitteln, farb- und/oder effektgebenden Pigmenten, organischen und anorganischen, transparenten oder opaken Füllstoffen, sonstigen von den oberflächenmodifizierten Nanopartikeln (N) verschiedenen Nanopartikeln, Reaktivverdünnern UV-Absorbieren, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditi-

25

30

- 5 ven, Polymerisationsinhibitoren, Photoinitiatoren, Initiatoren der radikalischen oder kationischen Polymerisation, Entschäumen, Emulgatoren, Netz- und Dispergiermitteln, Haftvermittlern, Verlaufsmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, rheologiesteuernenden Additiven (Verdicker), Flammenschutzmitteln, Sikkativen, Trocknungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachsen und Mattierungsmitteln; enthalten.
- 10 33. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass sie die dimensionsstabilen Partikel (P) in einer Menge von 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die strukturviskose, wässrige Dispersion, enthalten.
- 15 34. Verfahren zu Herstellung von strukturviskosen, wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Dispersion (D) von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln (N), deren Oberfläche nahezu vollständig oder vollständig mit modifizierenden Gruppen (G1) und modifizierenden Gruppen (G2) bedeckt ist, in einem aprotischen, flüssigen, organischen Medium (O) mit den übrigen Bestandteilen der dimensionsstabilen Partikel (P) vermischt und die resultierende Mischung (P) in einer wässrigen Phase (W) dispergiert, so dass die dimensionsstabilen Partikel (P) resultieren.
- 20
- 25 35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) zusätzlich noch mit modifizierenden Gruppen (G3) bedeckt ist.
- 30 36. Verfahren nach Anspruch 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, dass das aprotische, flüssigen, organischen Medium (O) minde-

stens ein aprotisches organisches Lösemittel und/oder mindestens einen Reaktivverdünner enthält oder hieraus besteht

- 5 37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass die aprotischen organischen Lösemittel und/oder Reaktivverdünner bezüglich der modifizierenden Gruppen (M1) sowie gegebenenfalls (M3) einen Flory-Huggins-Parameter $\chi > 0,5$ haben.
- 10 38. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion (D) einen Gehalt an oberflächenmodifizierten Nanopartikeln (N) von mindestens 30 Gew.-% aufweist.
- 15 39. Verwendung der strukturviskosen, wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 33 sowie der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 34 bis 38 hergestellten strukturviskosen, wässrigen Dispersionen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zu Herstellung von deckenden und transparenten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen.
- 20

Zusammenfassung

Strukturviskose, wässrige Dispersionen, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (P), die in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (W) dispergiert sind, wobei die dimensionsstabilen Partikel (P) oberflächenmodifizierten Nanopartikel (N) enthalten, deren Oberfläche nahezu vollständig oder vollständig mit

10 (G1) modifizierenden Gruppen, die

- über verküpfende funktionelle Gruppen (a) kovalent an die Oberfläche gebunden sind und
- abstandshaltende, inerte Gruppen (b) und
- 15 - über die Gruppen (b) mit den Gruppen (a) verbundene, reaktive funktionelle Gruppen (c), die gegenüber den reaktiven funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Oberfläche inert sind, enthalten, und

20 (G2) modifizierenden Gruppen, die

- über verküpfende funktionelle Gruppen (a), die mindestens ein Siliziumatom enthalten, an die Oberfläche gebunden sind,
- 25 - inerte Gruppen (e) enthalten und
- ein kleineres hydrodynamisches Volumen V_H als die modifizierende Gruppen (G1) aufweisen:

bedeckt ist; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.